

09/890774

PCT/JP00/00562

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

02.02.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年10月18日

REC'D 07 APR 2000	
WIPO	PCT

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第295007号

出願人  
Applicant(s):

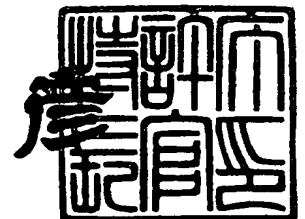
株式会社ジャパンエナジー

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3014087

【書類名】 特許願

【整理番号】 KD110929A3

【提出日】 平成11年10月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00  
H01L 21/22

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 花房 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 佐藤 賢次

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 荒川 篤俊

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換機能素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散により p n 接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

前記化合物半導体結晶基板はキャリア濃度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  から  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であることを特徴とする光電変換機能素子。

【請求項 2】 前記化合物半導体結晶基板は、ZnTe, ZnSe または ZnO であることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換機能素子。

【請求項 3】 前記拡散源は Al, Ga, In またはそれらの合金であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光電変換機能素子。

【請求項 4】 前記化合物半導体結晶基板は、所定量の周期律表第 15 (5B) 族元素をドーピングして所望のキャリア濃度とされることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れかに記載の光電変換機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いて作製される LED (発光ダイオード) や LD (半導体レーザ) 等の光電変換機能素子および当該光電変換機能素子用基板の製造方法に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体 (以下、II-VI 族化合物半導体という。) は、CdTe を除き、一般に p 型、n 型の伝導型の自由な制御が困難であるため、これらの材料を用いて実用化された光電変換機能素子およびその製造方法は極めて少なく、限定された範囲に留まっ

ている。

【0003】

例えばZnSe系の材料を用いて、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製する方法においては、GaAs基板上に分子線エピタキシャル成長法により何層ものZnSe系の混晶薄膜を形成し、その後に電極を形成してpn接合型の発光ダイオードを作製している。

【0004】

この発光ダイオードの作製に際して、ZnSe系材料は、熱平衡状態ではp型半導体の制御が困難であるため、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて、熱平衡状態ではないエピタキシャル成長法を適用して混晶薄膜を形成していた。

【0005】

このようなZnSe系の材料を用いた発光ダイオードとしては、例えば波長480nmの青色LEDが試作されている。また、CdZnSe-ZnSeの量子井戸構造で青色LEDの作製が報告され、青色系デバイスとして注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ZnSeおよびCdTe以外の材料系では、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子およびその製造方法は未だ実用化されるに至っていない。

【0007】

即ち、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子の製造方法においては、II-VI族化合物半導体の導電型の制御が困難であるという物性に阻まれて、材料系が極めて限定されてしまうという問題があった。

【0008】

また、導電型の制御を可能にするためにはエピタキシャル成長方法を用いるため生産性が低く、さらにラジカル粒子ビーム源などの高価な装置を必要とするため、製造コストも嵩むという難点を抱えていた。

【0009】

そこで本発明者等は、上記課題に取り組み、II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、熱拡散により p n 接合を形成する光電変換機能素子の製造方法を提案した（特願平 11-29138号）。

#### 【0010】

ところが、その後の研究継続により、上記製造方法によって製造した光電変換機能素子の発光特性は、用いる基板のキャリア濃度に強く依存し、上記製造方法は、発光効率の良い発光ダイオード等を安定して作製するには十分でないことが判明した。

#### 【0011】

本発明は、上述のような問題を解決すべくなされたものであり、周期表第 12（2B）族元素及び第 16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、熱拡散により p n 接合を形成し、強度が高く、かつ安定した光を発光する光電変換機能素子を提供することを主な目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る光電変換機能素子は、周期表第 12（2B）族元素及び第 16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散により p n 接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、前記化合物半導体結晶基板のキャリア濃度を  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  から  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  としたものである。これにより、強度の高い緑色光を得ることができる。

#### 【0013】

また、前記化合物半導体結晶基板は、ZnTe、ZnSe または ZnO とするとよい。ZnTe、ZnSe、ZnO 基板上に拡散源を蒸着しアニールを行うことにより、自己補償効果を抑制できバンド端発光を利用した光電変換機能素子を安定して生産することができる。

#### 【0014】

また、前記拡散源は Al、Ga、In またはそれらの合金とするとよい。Al

，Ga，Inは、基板表面付近に存在する酸素等の不純物と安定した化合物を形成しやすく、それらの不純物をゲッタリングすることができるため、基板表面の純度を上げることができ、緑色光の発光特性に優れた光電変換機能素子を安定して生産することができる。

【0015】

さらに、前記化合物半導体結晶基板は、所定量の周期律表第15（5B）族元素、例えばリンをドーブして所望のキャリア濃度となるようにするとよい。

【0016】

以下に、本発明者が、本発明に到るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

【0017】

まず本発明者は、前述の出願（特願平11-29138号）で提案した「II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、拡散によりpn接合を形成する光電変換機能素子の製造方法」について継続して研究を行った。その結果、上記方法で作製した光電変換機能素子の発光強度と拡散前の基板のPL（photoluminescence）強度とは強い相関関係があることが判った。これより、PLの強度が高い基板を用いて上記製造方法により光電変換機能素子を製造すれば、優れた発光特性を有する光電変換機能素子を得られるとの見解を得た。

【0018】

そしてさらに、拡散前の基板のPL強度は、基板内の不純物量すなわち基板内のキャリア濃度に強く依存していることを発見した。

【0019】

そこで、拡散前の基板のPL強度が高くなるのに最適なキャリア濃度を決定すべく、拡散前の基板のPL強度とキャリア濃度の関係について検討を重ねた。

【0020】

具体的には、II-VI族化合物半導体単結晶基板に所定量のドーパントをドーブして、キャリア濃度が $7 \times 10^{16} \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を作製した。そして、それぞれの基板についてPLの強度を測定し、キャリア濃度との関係を

調べた。

【0021】

その結果を図1に示す。図1より、PL強度はキャリア濃度に比例して増加するわけではなく、キャリア濃度がある値以上になると減少しているのが判る。また、上記知見より、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である基板を用いれば、発光強度の高い光電変換機能素子を得られることが推論される。

【0022】

そこで本発明者は、前記推論を確認すべく以下の実験を行った。

【0023】

まず、前記種々のキャリア濃度を有する基板表面に拡散源を蒸着して熱拡散によりp-n接合を形成した。その後、前記基板裏面にオーミック電極を形成して光電変換機能素子を作製し、その発光特性を調べた。

【0024】

その結果、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、強度の高い緑色光を発光することを確認できた。また、キャリア濃度が $3 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、強度が高くかつ安定した緑色光を発光した。さらに、キャリア濃度が $5 \times 10^{17} \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、より強度が高くかつ安定した緑色光を発光した。

【0025】

一方、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より小さい基板およびキャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より大きい基板を用いて作製した光電変換機能素子は、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子よりも発光強度が低いことが確認できた。

【0026】

以上の実験より、基板のキャリア濃度を $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とすることにより、良好な発光特性を有する光電変換機能素子を製造することができるとの結論に達して本発明を完成した。



【0027】

## 【発明の実施の形態】

本発明に係る光電変換機能素子の実施形態の一例として発光ダイオードについて説明する。

【0028】

まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が5000個以下になるように融液成長させた。このとき、所定量のリン化亜鉛をドーパントとして加えて、ZnTe結晶のキャリア濃度を、 $7 \times 10^{16}$ 、 $1 \times 10^{17}$ 、 $3 \times 10^{17}$ 、 $5 \times 10^{17}$ 、 $9 \times 10^{17}$ 、 $2 \times 10^{18}$ 、 $5 \times 10^{18}$ 、 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

【0029】

ここで、ZnTeに加える $\text{Zn}_3\text{P}_2$ の量を調整することで所望のキャリア濃度とすることができる。例えばZnTe 540mgに対して $\text{Zn}_3\text{P}_2$ を10mg加えるとキャリア濃度を $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とすることができる。なお、前記キャリア濃度の数値は結晶成長後に4端子法により測定したものである。

【0030】

そして、各基板の表面を研磨（ラッピング）した後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml/1+臭素：5ml/1）で表面を数ミクロン除去した。なお、エッチャントは臭素系の3%臭素-メタノール等であってもよい。

【0031】

その後、各試料を真空蒸着装置に収容して、 $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを各基板表面にEB（electronbeam）加熱により150nmの厚さで蒸着させた。

【0032】

前記拡散源は、拡散プロセス中に試料表面から拡散源により形成される試料とは異なる導電型（例えば、試料がp型の場合はn型、試料がn型の場合はp型）を示す準位を補償する欠陥（空孔、または、当該空孔を含む欠陥）が形成されることを阻止する効果と、試料表面の不純物（例えば、O, Li, Ag, Cu, Auの少なくとも一つ）をゲッタリングする効果がある。

## 【0033】

次いで、表面にAl拡散源を蒸着した各試料を拡散炉に収容して、窒素雰囲気中で420℃、16時間の条件で熱拡散を行った。そして、前記熱拡散処理後に、基板の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、本実施形態の発光ダイオードを作製した。

## 【0034】

そして、上述のようにして作製した各発光ダイオードについて、表面側に残留したAl拡散源と裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性を評価した。

## 【0035】

その結果、キャリア濃度が $7 \times 10^{16}$ 、 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、室内光下で緑色発光は観察されなかった。これに対して、キャリア濃度が $1 \times 10^{17}$ 、 $3 \times 10^{17}$ 、 $5 \times 10^{17}$ 、 $7 \times 10^{17}$ 、 $9 \times 10^{17}$ 、 $2 \times 10^{18}$ 、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、室内光下で緑色発光が観察できた。特に、 $3 \times 10^{17}$ 、 $5 \times 10^{17}$ 、 $7 \times 10^{17}$ 、 $9 \times 10^{17}$ 、 $2 \times 10^{18}$ である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、強度が高く、安定した緑色光を発光した。

## 【0036】

このように、上記実施形態によれば、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いることにより、良好な発光特性を有する光電変換機能素子を作製することができた。

## 【0037】

以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。例えば、ZnTe基板中へのAl拡散を例として挙げたが、基板や拡散源はこれらに限定されるものではなく、基板としてZnSeやZnO等のII-VI族基板を用いても同様の効果が期待できる。また、拡散源もAlに限られるものではなく、例えばGaやIn、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

## 【0038】

なお、上記実施形態では、光電変換機能素子として発光ダイオードを作製する場合についても述べたが、これに限らずレーザダイオード等その他の光電変換機能素子の製造にも適用可能である。

#### 【0039】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子において、前記化合物半導体結晶基板のキャリア濃度を $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とし、発光に関与するキャリアの数が最適化されるので、強度が高く、安定した緑色光を発する光電変換機能素子を提供することができるという効果がある。

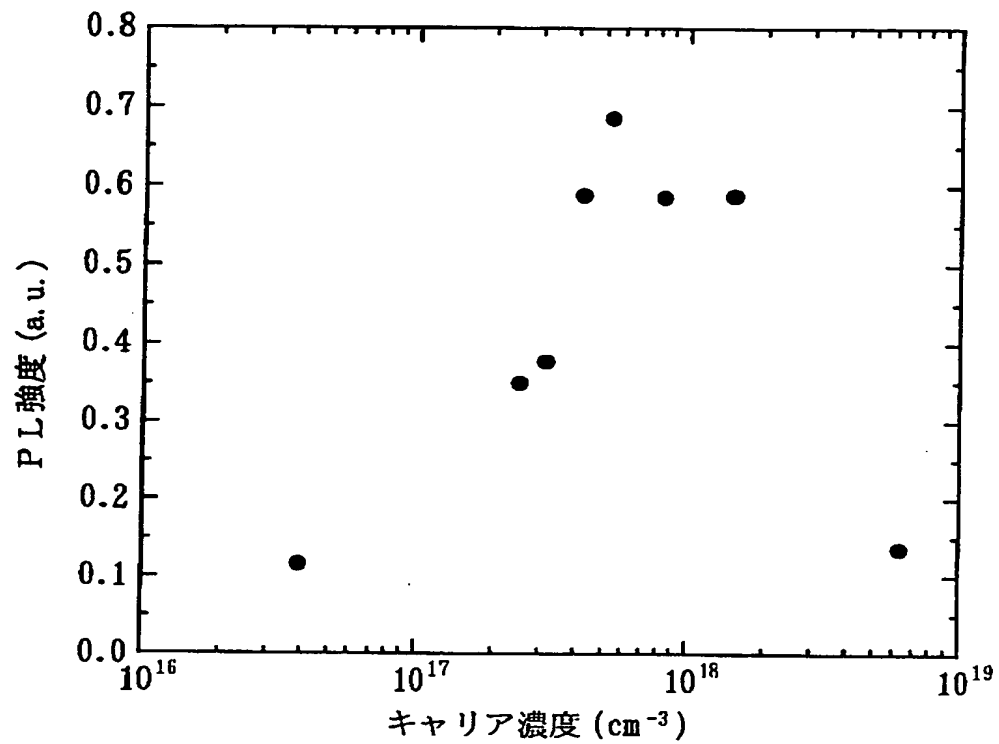
##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、PL強度とキャリア濃度の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、熱拡散により p n 接合を形成し、強度が高く、かつ安定した光を発光する光電変換機能素子を提供する。

【解決手段】 周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散により p n 接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、前記化合物半導体結晶基板のキャリア濃度を  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  から  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とした。

【選択図】 なし

特平 11-295007

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000231109]

1. 変更年月日	1993年12月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名	株式会社ジャパンエナジー